

531,980

Rec'd PCT/PTO 20 APR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/531980

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046149 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/04,
A01N 43/90

[DE/DE]; Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestr. 21, 56288 Kastellaun (DE). GRAMMENOS, Wassilius [DE/DE]; Alexander-Fleming-Str. 13, 67071 Ludwigshafen (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). GYPSER, Andreas [DE/DE]; B 4 4, 68159 Mannheim (DE). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE]; Römerstr. 1, 67308 Ottersheim (DE). SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessem (DE). SCHWÖGLER, Anja [DE/DE]; Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschifftring 22c, 68782 Brühl (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012773

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2003 (14.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 593.0 15. November 2002 (15.11.2002) DE
103 04 076.5 31. Januar 2003 (31.01.2003) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

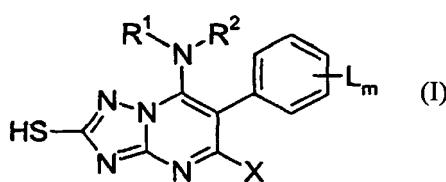
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TORMO I BLASCO, Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). BLETTNER, Carsten [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 48, 68165 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 2-MERCAPTO-SUBSTITUTED TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF, THE USE OF THE SAME FOR CONTROLLING PATHOGENIC FUNGI, AND AGENTS CONTAINING SAID COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: 2-MERCAPTO-SUBSTITUIERTE TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: The invention relates to 2-mercaptop-substituted triazolopyrimidines of formula (I) wherein the substituents have the following designations: L represents halogen, cyano, nitro, alkyl, alkenyl, alkinyl, halogenalkyl, halogenalkenyl, alkoxy, alkenyloxy, alkyloxy, halogenalkoxy, or -C(=O)-A; A represents hydrogen, hydroxy, alkyl, alkenyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylamino or dialkylamino; m represents 0 or 1, 2, 3, 4 or 5; X represents halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl, alkoxy or halogenalkoxy; and R¹ and R² represent hydrogen, alkyl, halogenalkyl, cycloalkyl, halogenycloalkyl, alkenyl, alkadienyl, halogenalkenyl, cycloalkenyl, alkinyl, halogenalkinyl

or cycloalkinyl, phenyl, naphthyl, or a five to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle containing between one and four heteroatoms from the group O, N or S - R¹ and R² can also form a five-membered or six-membered ring, together with the nitrogen atom to which they are bound, said ring being broken by an atom from the groups O, N and S, and R¹ and/or R² can be substituted according to the description. The invention also relates to methods for producing said compounds, to agents containing the same, and to the use thereof for controlling plant pathogenic fungi.

(57) Zusammenfassung: 2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine der Formel (I) in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkyloxy, Halogenalkoxy oder -C(=O)-A; A Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino; m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5; X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R¹, R² Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenycloalkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein; wobei R¹ und/oder R² gemäß der Beschreibung substituiert sein können; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

WO 2004/046149 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

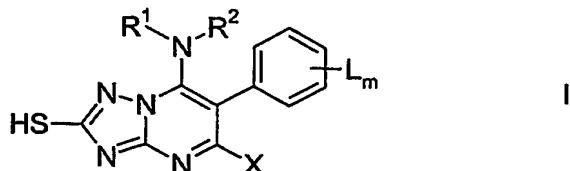
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-mercaptop-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

15

A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

20

X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

R¹,R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

30

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

35

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

5 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

10 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

15 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

20 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

25 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können,

30 und ihre Salze.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

35 Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. In WO 02/088127 sind 2-Thio-triazolopyrimidine offenbart. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

5

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

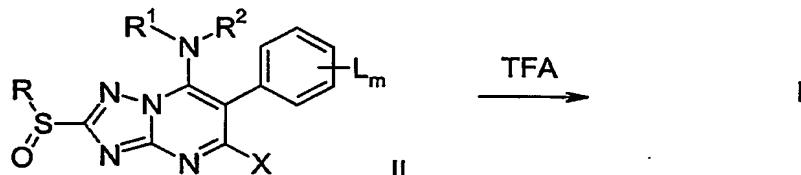
10

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch die Mercaptogruppe in der 2-Position des Triazolopyrimidin-Gerütes.

15 Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

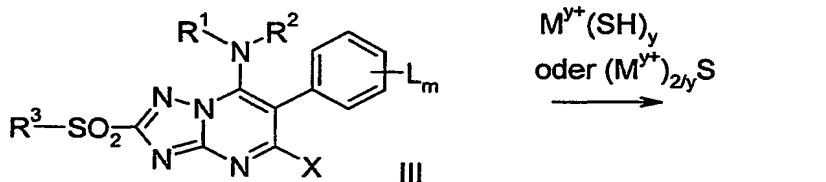
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von Sulfoxiden der Formel II mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFA) unter den aus J. Fluorine Chem. (1996), 159 und 1

20 Het. Chem. (1988), 1007 bekannten Bedingungen erhalten.



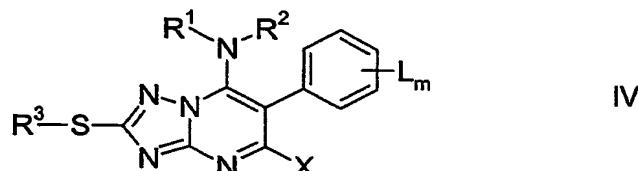
In Formel II entspricht die Definition der Variablen der für Formel I, während die Ausgestaltung der Gruppe R eine geringere Bedeutung hat, aus praktischen Gründen sind eine C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, oder eine unsubstituierte oder durch eine oder mehrere Gruppen R^b substituierte Benzylgruppe bevorzugt.

Ein alternativer Zugang zu den Verbindungen der Formel I geht von Sulfonen der Formel III aus. Durch Substitution der Sulfongruppe mit S^{2-} oder SH^- -Nucleophilen unter den aus J. Het. Chem. (1990), 839 und Chem. Pharm. Bull. (1976), 136 bekannten Bedingungen werden die Verbindungen der Formel I erhalten. Die Definition der Variablen in Formel III entspricht denen in Formel II.



- Dabei werden üblicherweise Thiolate (M^{y+})_ySH oder Sulfide (M^{y+})_{2y}S, wobei M für ein Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle der Wertigkeit y oder für eine Ammoniumgruppe NR₄⁺ (R = H oder C₁-C₄-Alkyl) steht, verwendet. Besonders vorteilhaft werden in diesem Verfahren NaSH x H₂O, Na₂S oder (NH₄)₂S, insbesondere
- 5 NaSH x H₂O, eingesetzt.

Verbindungen der Formel I können auch ausgehend von Thioverbindungen der Formel IV erhalten werden.



- 10 In Formel IV entspricht die Definition der Variablen der für Formel I, während die Ausgestaltung der Gruppe R³ eine abspaltbare Schutzgruppe darstellt. Aus praktischen Gründen ist eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine unsubstituierte oder durch eine oder mehrere Gruppen R^b substituierte Benzylgruppe bevorzugt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, S.195-217 (1981); J. Org. Chem., Bd. 43, S.1197 (1978); Tetrahedron (2001), S.1897]. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IV, in denen R³ für Benzyl [IV.1], p-Acetoxybenzyl [IV.2] oder p-Methoxybenzyl [IV.3] steht.

- 20 Die Umsetzung der Thioverbindungen der Formel IV, insbesondere der Formel IV.1, zu Verbindungen der Formel I erfolgt beispielsweise durch Reduktion mit Alkalimetallen, insbesondere mit Natrium, im allgemeinen in Gegenwart einer Base. Als Base kommt insbesondere flüssiger Ammoniak in Betracht, welche auch als Lösungsmittel dient. Als Lösungsmittel kommen ferner Ether, wie Tetrahydrofuran oder Alkohole, wie Ethanol oder Butanol oder Gemische davon, in Frage [vgl.: J. Chem. Soc. Perkin Trans., Bd.1, S.1421 (1977); J. Org. Chem., S.6672 (1991); DE-OS 35 45 124].

- 25 Ein alternativer Zugang zu Verbindungen der Formel I ausgehend von den Thioverbindungen der Formel IV, insbesondere der Formel IV.1, besteht in der Umsetzung von IV mit Lewis-Säuren, wie AlCl₃, in einem inerten Lösungsmittel unter den aus J. Chem. Soc. Perkin Trans. Bd.1, S.1029 (1980) und JP 5-830 316 bekannten Bedingungen.

Die Abspaltung der Schutzgruppe aus IV, insbesondere aus IV.1, gelingt auch mit HF in Lösungsmitteln, wie z.B. Anisol [vgl.: Bull. Chem. Soc. Jpn., S.2164 (1967)].

- 35 Die Abspaltung der Schutzgruppe aus IV, insbesondere aus IV.2, gelingt vorteilhaft unter basischen Bedingungen, insbesondere mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, wie z.B. NaOH, [vgl.: J. Org. Chem. (1978), 1197].

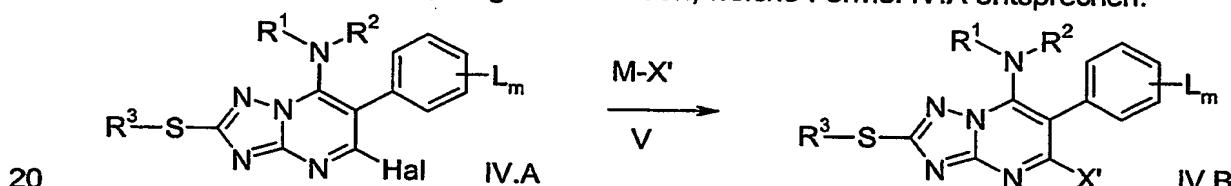
Die Schutzgruppe aus IV, insbesondere aus IV.3, wird vorteilhaft mit dem 2-Chlorsulfenyl-3-nitropyridin/Bu₃P-System abgespalten [vgl.: Tetrahedron (2001), 1897].

- 5 Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formeln II, III und IV, in denen X für Halogen steht, sind in der Literatur bekannt [vgl. WO 02/088127] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

- 10 Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen, insbesondere Chlor, steht (Formel I.A), sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung.

- 15 Verbindungen I, in denen X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht (Formel I.B), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel IV, in denen X für Halogen steht (Formel IV.A) über die Verbindungen IV.B auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet (Formel I.B), können vorteilhaft aus Verbindungen IV, in der X Halogen [Hal], bevorzugt Chlor bedeutet, hergestellt werden, welche Formel IV.A entsprechen.



- 20 Verbindungen IV.A werden mit Verbindungen M-X' (Formel V) zu Verbindungen IV.B umgesetzt. Verbindungen V stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel V hat geringe 25 Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

- 30 Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd. 12, S. 861-863 (1975)].

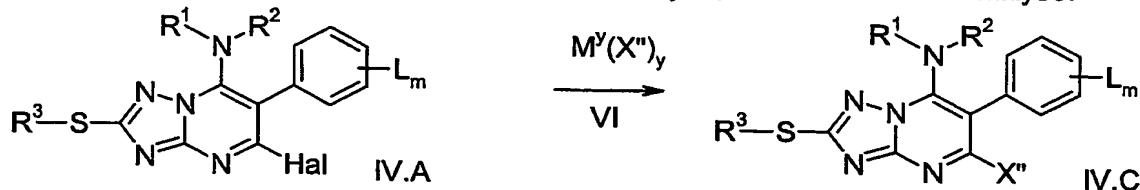
- Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

- 35 Die Umsetzung der Verbindungen IV.B zu Verbindungen I.B erfolgt unter den weiter oben für die Verbindungen IV (insbesondere IV.1 bis IV.3) beschriebenen Reaktionsbedingungen.

Verbindungen I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel IV.A über die Verbindungen IV.C auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

5

Verbindungen der Formel I.C, in denen X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel IV.A, mit metallorganischen Reagenzien der Formel VI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



10

In Formel VI steht X'' für eine C₁-C₄-Alkyl und M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, S.733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, S.358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. S.866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, S.8267 (1993); ebenda, Bd. 33, S.413 (1992).

15

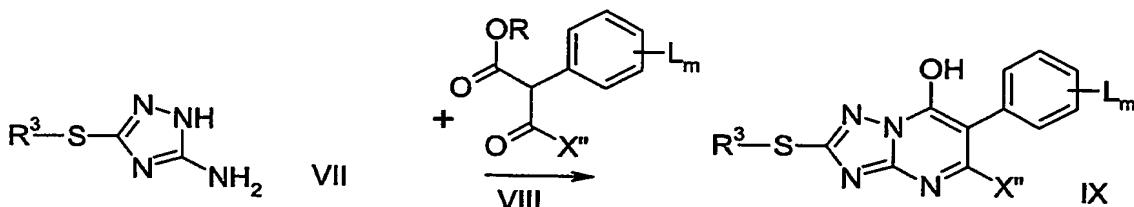
Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft auch durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

20

Ausgehend von Aminotriazolderivaten VII und den Ketoestern VIII werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IX erhalten. In Formel VIII steht R für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere für Methyl oder Ethyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern VIIa mit X''=CH₃ werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-

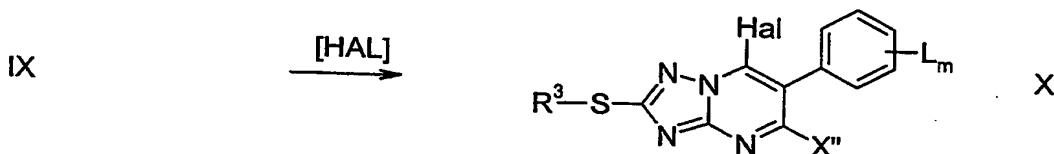
25

phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Triazole VII sind z. T. kommerziell erhältlich oder unter allgemein bekannten Bedingungen herstellbar. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen VIII erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 bekannten Bedingungen.

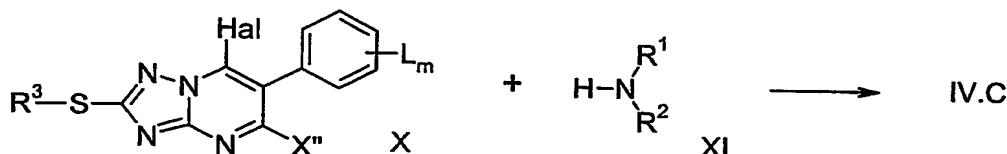


30

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IX werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] zu 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel X umgesetzt.



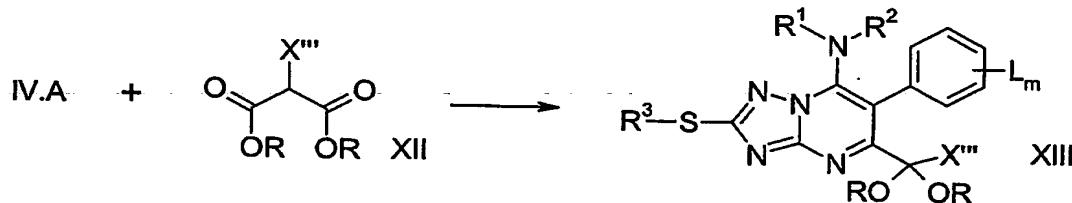
Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



Die Umsetzung von X mit Aminen XI wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Aminen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel XI kann als Base dienen.

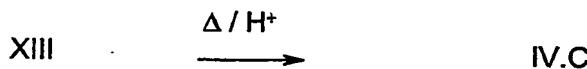
Verbindungen der Formel IV.C, können alternativ auch aus Verbindungen IV.A und Malonaten der Formel XII hergestellt werden. In Formel XII bedeuten X''' Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel XIII umgesetzt und zu Verbindungen IV.C decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].



Die Malonate XII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die anschließende Verseifung des Esters XIII erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder

die saure Verseifung der Verbindungen XIII vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu IV.C bereits ganz oder teilweise erfolgen.



- 5 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.
- 10 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylool, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.
- 15 20 Die Oxidation der Verbindungen IV.B, bzw. IV.C zu den Sulfoxiden der Formel II, bzw. den Sulfonen der Formel III, in denen X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy (Formeln II.B, bzw. III.B), bzw. C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht (Formeln II.C, bzw. III.C), erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -40°C bis 60°C, vorzugsweise -40°C bis 40°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. Synth. Commun., Bd. 16, S.233ff. (1986); WO 02/088127].
- 25 30 Als Oxidationsmittel kommen beispielsweise anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxocarbonsäuren, wie Peressigsäure oder Perbenzoësäuren, insbesondere meta-Chlorperbenzoësäure, in Betracht.
- 35 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter verminderter Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 5 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in
10 der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

- 15 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl,
20 Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 25 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

- Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt
30 sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlor-methyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-35 Trifluorprop-2-yl;

- Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-40

- 2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl,
1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl,
2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl,
3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-
5 2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl,
4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl,
4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl,
4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl,
4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,
10 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-
1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl,
1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-
1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl,
3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-
15 1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-
1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit
2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Posi-
20 tion (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilwei-
se oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor,
Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder
25 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position,
z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl,
1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl,
1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl,
1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-
30 2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-
4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-
2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl,
2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,
2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

35 Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6
oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl,
Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyc-
lus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

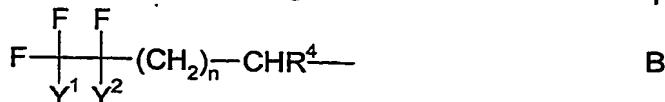
- 5 - 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder
ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder
Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydro-
thienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl,
4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothia-
zolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl,
10 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl,
2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl,
3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl,
2-Tetrahydropyrananyl, 4-Tetrahydropyrananyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydro-
pyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyri-
midinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;
- 15 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei
Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgrup-
pen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis
20 drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder ent-
halten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl,
3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thia-
zolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 25 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome:
6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein
bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl,
3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl,
5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;
- 30 Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂,
CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;
- 35 Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Va-
lenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂,
OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;
- 40 Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide
Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O,
OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

- Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es in der Regel nicht auf die Art des Salzes ankommt. Im Allgemeinen kommen die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze
- 5 derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen beziehungsweise Anionen die fungizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.
- Es kommen als Kationen insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und
- 10 der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, wobei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein können, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren, Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium, in Betracht.
- 15
- 20 Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexaflourosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C₁-C₄-Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.
- 25 In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Razemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.
- 30 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L_m, R¹, R² und X der Formel I.
- 35 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:
- Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus enthaltend ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S steht, der durch eine oder zwei Alkyl- oder Halogenalkylgruppen substituiert sein kann.

5

Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe B steht



worin

- 10 Y¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,
- Y² Wasserstoff oder Fluor, oder
- Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;
- n 0 oder 1 ist; und
- R⁴ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

15

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

20

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

- 25 Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R¹ oder R² sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

- 30 Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem zwei benachbarte Ringglieder durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können.

35

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyl-, Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Piperidinylring, der ggf. durch eine bis

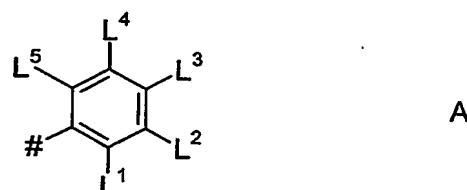
drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 4-Methyl substituiert ist.

- Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 2-Methyl substituiert ist.

- Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen mindestens eine Gruppe L orthoständig zu der Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst steht; insbesondere solche, in denen n den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.

- Verbindungen I werden bevorzugt, in denen L_n Halogen, Methyl, Ethyl, C₁-Halogenalkyl, Methoxy oder -C(=O)-A, worin A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Alkylamino oder Di-C₁-C₂-alkylamino bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



- steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und
- L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;
 - L²,L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;
 - L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH₃ oder COOCH₃; und
 - L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.
- Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.
- Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der

Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dichlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trifluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m Pentafluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

- Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methoxy-6-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 **Tabelle 12**

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Difluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor-4-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3-Difluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 17

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,5-Difluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3,4-Trifluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5 Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-chlor bedeuten und die

15 Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-methyl bedeuten und die

20 Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dimethyl bedeuten und die Kom-

25 bination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trimethyl bedeuten und die

Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 25

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-cyano bedeuten und die

Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methyl bedeuten und die

Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der

5 Tabelle A entspricht

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A

10 entspricht

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A

15 entspricht

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A

20 entspricht

Tabelle A

Nr.	R ¹	R ²
A-1	H	H
A-2	CH ₂ CH ₃	H
A-3	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-5	CH ₂ CF ₃	H
A-6	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-7	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-8	CH ₂ CCl ₃	H
A-9	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-10	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-15	CH(CH ₃) ₂	H
A-16	CH(CH ₃) ₂	CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-17	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-18	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-19	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-20	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-21	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-22	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-23	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-24	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-25	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-26	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-27	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-28	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-29	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-30	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-31	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-32	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-34	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-35	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-36	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-37	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-38	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-39	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-40	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-41	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-42	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-43	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-44	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-45	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-46	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-47	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-48	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-49	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-50	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-51	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-52	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-53	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-54	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-55	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-56	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-57	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-58	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-59	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-60	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-61	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-62	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-63	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-64	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-65	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-66	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-67	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-68	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-69	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-70	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-71	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-72	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-73	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-74	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-75	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-76	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-77	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-78	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-79	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-80	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-81	Cyclopentyl	H
A-82	Cyclopentyl	CH ₃
A-83	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-84	Cyclohexyl	H
A-85	Cyclohexyl	CH ₃
A-86	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-87	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-88	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-89	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-90	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	

Nr.	R ¹	R ²
A-91		-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -
A-92		-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -
A-93		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
A-94		-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -
A-95		-(CH ₂) ₅ -
A-96		-(CH ₂) ₄ -
A-97		-CH ₂ CH=CHCH ₂ -
A-98		-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -
A-99		-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -

- Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Phycomyceten* und 5 *Basidiomyceten*, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, 10 Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

- Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:
- 15 • *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- 20 • *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- 25 • *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercosporella herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,

- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
 - *Septoria nodorum* an Weizen,
 - *Uncinula necator* an Reben,
 - *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- 5 • *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

10

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

15

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

20 Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 10 g, vorzugsweise 0,01 bis 2 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

25 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

30 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

35

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstreichen des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylo), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfosäure, Naphthalinsulfosäure, Phenolsulfosäure, Dibutylnaphthalinsulfosäure, 15 Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfosäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethyleneoctylphenoletether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylkoholpoly-glykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.
- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, 20 Xylo, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.
- 35 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate, z.B. Urmhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe 40 sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein,

Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere
5 feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum)
10 eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

- A Wasserlösliche Konzentrate (SL)
15 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.
- B Dispergierbare Konzentrate (DC)
20 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.
- C Emulgierbare Konzentrate (EC)
25 15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- D Emulsionen (EW, EO)
30 40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebbracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- E Suspensionen (SC, OD)
35 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert.

Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

- F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)
5 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
10 G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
15
2. Produkte für die Direktapplikation
H Stäube (DP)
20 5 Gew. Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.
I Granulate (GR, FG, GG, MG)
25 0.5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
30 J ULV- Lösungen (UL)
10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.
35 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den

Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 15 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

20 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt 25 werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngermitteln. Beim Vermischen der 30 Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen 35 gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, 40 Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph

- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenoxy, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften können unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt werden. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von 3-Benzylthio-5-amino-1,2,4-triazol

Eine Lösung von 0,17 mol 5-Amino-3-mercanto-1,2,4-triazol, 0,17 mol Benzylbromid und 0,17 mol NaOH in 100 ml Ethanol wurde etwa 4 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Nach

- 5 Abdestillieren des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Trocknen erhielt man 31 g der Titelverbindung vom Fp. 107°C.

Beispiel 2: Herstellung von 5,7-Dihydroxy-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 10 Eine Mischung von 3-Benzylthio-5-amino-1,2,4-triazol (0,1 mol), Diethyl (2,4,6-trifluorphenyl)-malonat (0,1 mol) und Tributylamin (50 ml) wurde für 6 Std. auf 180°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen und Versetzen mit wässr. NaOH-Lösung (21 g in 200 ml H₂O) etwa 30 min. gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige
- 15 Phase mit Diethylether gewaschen, die wässrige Phase wurde mit konz. HCl-Lösung angesäuert. Aus dem Niederschlag erhielt man nach Abfiltrieren und Trocknung 30 g der Titelverbindung vom Fp. 273°C.

Beispiel 3: Herstellung von 5,7-Dichlor-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 20 0,05 mol 5,7-Dihydroxy-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Bsp. 2) wurden in 50 ml Phosphoroxychlorid 8 Std. refluxiert. Phosphoroxychlorid destillierte dabei teilweise ab. Der Rückstand wurde in eine Dichlormethan-Wasser-Mischung gegeben. Dann wurde die organische Phase abgetrennt. Nach Trocknung und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 18 g der Titelverbindung vom Fp. 106°C.

Beispiel 4: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 30 Eine Lösung von 10 mmol 5,7-Dichlor-2-thiomethyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Bsp. 3) in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Mischung von 4-Methylpiperidin (10 mmol), Triethylamin (10 mmol) und Dichlormethan (10 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 16 Std. Rühren bei 20 bis 25°C mit 5 %iger HCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 4,0 g der Titelverbindung vom Fp. 147°C.

Beispiel 5: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercaptop-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 1)

Eine Mischung von 0,5 mmol des Triazolopyrimidins aus Bsp. 4 und 1,5 mmol AlCl₃ in

- 5 15 ml Benzol wurde etwa 4 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Das Produkt wurde durch Zusatz von je 15 ml Methyl-tert. Butylether (MTBE) und Wasser ausgefällt, dann abfiltriert. Der Rückstand wurde in Acetonitril digeriert, dann abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 1,0 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C

- 10 Beispiel 6: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-methylsulfonyl-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 5 mmol 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-thiomethyl-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [vgl. WO 02/088127] und 15 mmol

- 15 m-Chlorperbenzoësäure (MCPA) in 20 ml CHCl₃ wurde etwa 12 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 2,0 g der Titelverbindung vom Fp. 206°C.

- 20 Beispiel 7: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercpto-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 2)

10 ml einer 20 Gew.-%igen wässr. Lösung von (NH₄)₂S wurde mit einer Lösung von 5 mmol des Sulfons aus Bsp. 6 in 10 ml Dioxan versetzt. Nach 16 Std. Röhren bei 20 -

- 25 25°C wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung erhielt man 1,3 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C.

Beispiel 8: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercpto-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 3)

- 30 Eine Suspension von 5 mmol des Sulfons aus Bsp. 6 und 6 mmol Natriumthiolat Hydrat in 15 ml Wasser wurde 1 Std. refluxiert. Nach Abkühlen wurde angesäuert, dann der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung erhielt man 1,2 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C.

- 35 Beispiel 9: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercpto-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 4)

- 40 Eine Lösung von 4,7 mmol 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-thiomethyl-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [vgl. WO 02/088127] und 4,7 mmol MCPA

in 20 ml Chloroform wurde etwa 1 Std. bei 0°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels erhielt man 1,7 g des entsprechenden Sulfoxids, welches in 10 ml Trifluoressigsäureanhydrid

- 5 gelöst wurde. Die Lösung wurde 1 Std. bei 40°C gerührt, dann vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde in 20 ml einer Mischung aus je 50 Vol.-% Methanol und Triethylamin suspendiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 1,7 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C.

10

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

15

Die Wirkstoffe wurden als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet

- 20 und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel: Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea* bei protektiver Anwendung

- 25 Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 bis 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die $1,7 \times 10^6$ Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inkuliert. Anschließend
- 30 wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

- 35 Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

40

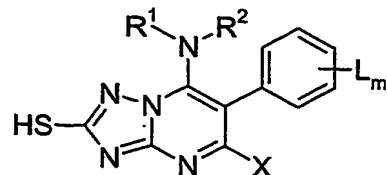
- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

In diesem Test waren die unbehandelten Pflanzen zu 45 % befallen. Die 250 ppm der Verbindung aus Beispiel 9 enthaltende Zubereitung wies einen Wirkungsgrad von 56 % auf.

Patentansprüche

1. 2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;
- A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;
- m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;
- X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;
- R¹,R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alka-dienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,
- R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;
- wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

5 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

10 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

15 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

20 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

25 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetarylloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können,

30 und ihre Salze.

- 35 2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Halogen bedeutet.
3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R^1 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl; und

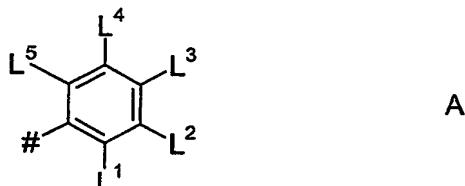
R^2 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; oder

5

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₆-Halogenalkyl tragen kann;

10

4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

15

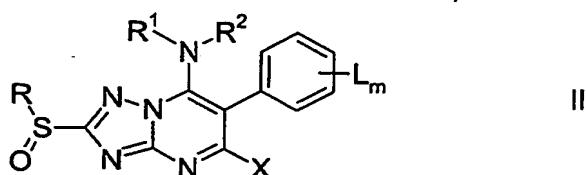
L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;

L²,L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

20 L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH₃ oder COOCH₃; und

L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.

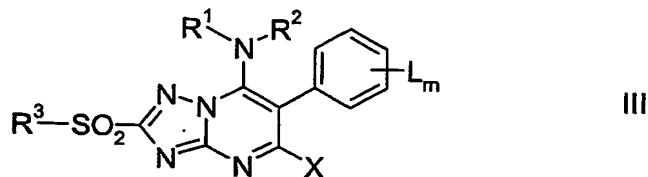
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Sulfoxiden der Formel II,



in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben und R für eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder für eine unsubstituierte oder durch eine oder mehrere Gruppen R⁶ substituierte Benzylgruppe steht, mit Trifluoressigsäureanhydrid.

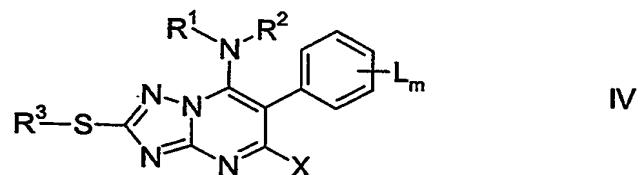
30

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Sulfonen der Formel III,



in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben mit Alkalithiolaten oder mit Sulfiden M₂S, wobei M für ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle oder für eine Ammoniumgruppe steht.

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Triazolopyrimidinen der Formel IV



in der R³ für eine ggf. durch eine oder mehrere Gruppen Rᵇ substituierte Benzylgruppe steht, mit Lewis-Säuren oder unter basischen Bedingungen in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

- 15 8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Triazolopyrimidinen der Formel IV gemäß Anspruch 7 mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

- 20 9. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

- 25 10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT 03/12773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07D487/04 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 21 102 A (BAYER AG) 7 November 2002 (2002-11-07) cited in the application Verwendungsbeispiele page 3, paragraph 5; claims 1,3-5; example 1; table 1 -----	1-10
A	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7 July 1993 (1993-07-07) cited in the application claims 1,8,10; tables I,IV,V -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2004

Date of mailing of the international search report

15/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Guspanova, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/03/12773

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10121102	A	07-11-2002	DE 10121102 A1 WO 02088127 A2 EP 1392695 A2	07-11-2002 07-11-2002 03-03-2004
EP 0550113	A	07-07-1993	EP 0550113 A2 EP 0782997 A2 GR 3033916 T3 AT 159256 T AT 192154 T AU 667204 B2 AU 3043592 A BR 9205172 A CA 2086404 A1 CN 1075144 A ,B CN 1141119 A ,B DE 69222746 D1 DE 69222746 T2 DE 69230977 D1 DE 69230977 T2 DK 550113 T3 DK 782997 T3 ES 2108727 T3 ES 2147411 T3 GR 3025920 T3 HK 1010105 A1 HU 63305 A2 IL 104244 A JP 3347170 B2 JP 5271234 A NZ 245581 A PL 297160 A1 PL 171579 B1 PT 782997 T RU 2089552 C1 SG 47563 A1 US 5593996 A ZA 9210043 A	07-07-1993 09-07-1997 30-11-2000 15-11-1997 15-05-2000 14-03-1996 01-07-1993 06-07-1993 01-07-1993 11-08-1993 29-01-1997 20-11-1997 12-02-1998 31-05-2000 09-11-2000 09-02-1998 07-08-2000 01-01-1998 01-09-2000 30-04-1998 23-06-2000 30-08-1993 13-07-1997 20-11-2002 19-10-1993 26-07-1995 06-09-1993 30-05-1997 29-09-2000 10-09-1997 17-04-1998 14-01-1997 28-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/ 03/12773

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 C07D487/04 A01N43/90

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 21 102 A (BAYER AG) 7. November 2002 (2002-11-07) in der Anmeldung erwähnt Verwendungsbeispiele Seite 3, Absatz 5; Ansprüche 1,3-5; Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1-10
A	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7. Juli 1993 (1993-07-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8,10; Tabellen I,IV,V ----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. April 2004

15/04/2004

Name und Postanschrift der Intern. Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Guspanova, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/12773

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10121102	A	07-11-2002	DE	10121102 A1		07-11-2002
			WO	02088127 A2		07-11-2002
			EP	1392695 A2		03-03-2004
EP 0550113	A	07-07-1993	EP	0550113 A2		07-07-1993
			EP	0782997 A2		09-07-1997
			GR	3033916 T3		30-11-2000
			AT	159256 T		15-11-1997
			AT	192154 T		15-05-2000
			AU	667204 B2		14-03-1996
			AU	3043592 A		01-07-1993
			BR	9205172 A		06-07-1993
			CA	2086404 A1		01-07-1993
			CN	1075144 A ,B		11-08-1993
			CN	1141119 A ,B		29-01-1997
			DE	69222746 D1		20-11-1997
			DE	69222746 T2		12-02-1998
			DE	69230977 D1		31-05-2000
			DE	69230977 T2		09-11-2000
			DK	550113 T3		09-02-1998
			DK	782997 T3		07-08-2000
			ES	2108727 T3		01-01-1998
			ES	2147411 T3		01-09-2000
			GR	3025920 T3		30-04-1998
			HK	1010105 A1		23-06-2000
			HU	63305 A2		30-08-1993
			IL	104244 A		13-07-1997
			JP	3347170 B2		20-11-2002
			JP	5271234 A		19-10-1993
			NZ	245581 A		26-07-1995
			PL	297160 A1		06-09-1993
			PL	171579 B1		30-05-1997
			PT	782997 T		29-09-2000
			RU	2089552 C1		10-09-1997
			SG	47563 A1		17-04-1998
			US	5593996 A		14-01-1997
			ZA	9210043 A		28-07-1993